

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KOTANI, Etsuji  
Sumisei Naniwasuji Honmachi  
Building  
3-2, Utsubohonmachi 2-chome  
Nishi-ku  
Osaka-shi  
Osaka-fu 550-0004  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 02 June 1999 (02.06.99)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference P508PCT	
International application No. PCT/JP99/01833	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
International filing date (day/month/year) 06 April 1999 (06.04.99)	
Priority date (day/month/year) 10 April 1998 (10.04.98)	
Applicant NIPPON SHOKUBAI CO., LTD. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
10 April 1998 (10.04.98)	10/98631	JP	31 May 1999 (31.05.99)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Carlos Naranjo

CSW

Telephone No. (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# PATENT COOPERATION TREATY

WO 99/55639  
PCT/JP99/01833

PCT

## NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KOTANI, Etsuji  
Sumisei Naniwasuji Honmachi  
Building  
3-2, Utsubohonmachi 2-chome  
Nishi-ku  
Osaka-shi  
Osaka-fu 550-0004  
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 04 November 1999 (04.11.99)		
Applicant's or agent's file reference P508PCT		
<b>IMPORTANT NOTICE</b>		
International application No. PCT/JP99/01833	International filing date (day/month/year) 06 April 1999 (06.04.99)	Priority date (day/month/year) 10 April 1998 (10.04.98)
Applicant NIPPON SHOKUBAI CO., LTD. et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

AU,EP,JP,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

None

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 04 November 1999 (04.11.99) under No. WO 99/55639

### REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

### REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer J. Zahra</p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
---	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Kazuo HATA, et al.

SERIAL NUMBER: NEW U.S. PCT APPLICATION (based on PCT/JP99/01833 )

FILED: HERewith

FOR: CERAMIC SHEET AND METHOD OF PRODUCING CERAMIC SHEET

**REQUEST FOR CONSIDERATION OF DOCUMENTS**  
**CITED IN INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

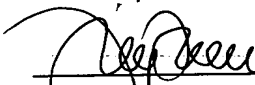
Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that applicant(s) request that the Examiner consider the documents cited in the International Search Report according to MPEP §609 and so indicate by a statement in the first Office Action that the information has been considered. When the Form PCT/DO/EO/903 indicates both the search report and copies of the documents are present in the national stage file, there is no requirement for the applicant(s) to submit them (1156 O.G. 91 November 23, 1993).

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
\_\_\_\_\_  
William E. Beaumont  
Attorney of Record  
Registration No. 30,996

Fourth Floor  
1755 Jefferson Davis Highway  
Arlington, Virginia 22202  
(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1/97)

ES#344190

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01833

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>6</sup> C04B35/622, C04B35/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>6</sup> C04B35/00-35/22, C04B35/622-35/636, C04B35/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 8-151270, A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 11 June, 1996 (11. 06. 96) & EP, 704413, A2	1-10
Y	JP, 8-151271, A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 11 June, 1996 (11. 06. 96) & EP, 704413, A2	1-10
Y	JP, 8-151275, A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 11 June, 1996 (11. 06. 96) & EP, 704413, A2	1-10
Y	JP, 4-48007, A (Ishizuka Glass Co., Ltd.), 18 February, 1992 (18. 02. 92) (Family: none)	5-10
Y /	JP, 4-160065, A (Nitto Denko Corp.), 3 June, 1992 (03. 06. 92) (Family: none)	5-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
23 July, 1999 (23. 07. 99)Date of mailing of the international search report  
3 August, 1999 (03. 08. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



PCT

EP US

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 P 5 0 8 P C T	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 9 9 / 0 1 8 3 3	国際出願日 (日.月.年) 0 6 . 0 4 . 9 9	優先日 (日.月.年) 1 0 . 0 4 . 9 8
出願人(氏名又は名称) 株式会社日本触媒		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☒ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl.<sup>8</sup> C04B35/622, C04B35/64

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)).

Int. Cl.<sup>8</sup> C04B35/00~35/22, C04B35/622~35/636, C04B35/64

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926~1996年

日本国公開実用新案公報 1971~1999年

日本国登録実用新案公報 1994~1999年

日本国実用新案登録公報 1996~1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 8-151270, A (株式会社日本触媒) 11. 6月. 1996 (11. 06. 96) & E P, 704413, A2	1~10
Y	J P, 8-151271, A (株式会社日本触媒) 11. 6月. 1996 (11. 06. 96) & E P, 704413, A2	1~10
Y	J P, 8-151275, A (株式会社日本触媒) 11. 6月. 1996 (11. 06. 96) & E P, 704413, A2	1~10
Y	J P, 4-48007, A (石塚硝子株式会社) 18. 2月. 1992 (18. 02. 92) (ファミリーなし)	5~10
Y	J P, 4-160065, A (日東電工株式会社) 3. 6月. 1992 (03. 06. 92) (ファミリーなし)	5~10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 07. 99

国際調査報告の発送日

03.08.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

米田 健志



4 G

8924

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

THIS PAGE BLANK (USPTO)

aw



PCT

## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>C04B 35/622, 35/64</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO99/55639</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 1999年11月4日(04.11.99)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP99/01833  <b>(22) 国際出願日</b> 1999年4月6日(06.04.99)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平10/98631                      1998年4月10日(10.04.98)                      JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 株式会社 日本触媒 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.)[JP/JP] 〒541-0043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 秦 和男(HATA, Kazuo)[JP/JP] 〒670-0093 兵庫県姫路市南新在家1番1号 Hyogo, (JP) 相川規一(AIKAWA, Norikazu)[JP/JP] 〒671-1204 兵庫県姫路市勝原区朝日谷10-18 Hyogo, (JP) 高崎恵次郎(TAKASAKI, Keijirou)[JP/JP] 〒670-0081 兵庫県姫路市田寺東3丁目16番25号 Hyogo, (JP)		<b>(74) 代理人</b> 弁理士 小谷悦司, 外(KOTANI, Etsuji et al.) 〒550-0004 大阪府大阪市西区靱本町2丁目3番2号 住生なにわ筋本町ビル Osaka, (JP)  <b>(81) 指定国</b> AU, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  添付公開書類 国際調査報告書
<b>(54)Title: CERAMIC SHEET AND METHOD OF PRODUCING CERAMIC SHEET</b>  <b>(54)発明の名称</b> セラミックスシートおよびその製造方法  <div data-bbox="227 1302 1380 1701"></div> <b>(57) Abstract</b> A ceramic sheet having a uniform quality over the entire surface thereof and few defective spots such as foreign matters and flaws, that is, not more than five defective spots, which are detected based on an image obtained by using a CCD camera, per section obtained by dividing the sheet into sections having sides each not longer than 30 mm. A method of mass-producing the above high-quality ceramic sheet, wherein a green sheet or a calcined sheet practically consisting of spherical ceramic particles not smaller than 0.1 μm and smaller than 5 μm in average diameter is used to reduce a frictional resistance between a green sheet for baking and a spacer.		

本発明は、CCDカメラを用いて得られる画像に基づいて検出されるセラミックスシート不良個所が、該シートを1辺30mm以内の区画に分割して得られる各区画で5点以下という異物・キズ等の不良箇所が少なく、表面全体にわたり均一な品質を有するセラミックスシートを提供する。また本発明は、平均粒子径が0.1 $\mu$ m以上で5 $\mu$ m未満の球状セラミック粒子で実質的に構成されるグリーンシートまたは仮焼シートを使用することにより、焼成用グリーンシートとスペーサとの摩擦抵抗を低減して、上記のような高品質のセラミックスシートを大量生産できる製造方法を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CY	キプロス	JP	日本	NO	ノールウェー	ZA	南アフリカ共和国
CZ	チェッコ	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
DE	ドイツ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
		KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## セラミックスシートおよびその製造方法

## 技術分野

本発明は、異物・キズなどの不良箇所が少なく、表面全体にわたり均一な品質を有するセラミックスシートおよびその製造方法に関するものである。

更に詳述すると、本発明のセラミックスシートは、セラミックスの優れた機械的強度、断熱性、耐熱性、耐摩耗性、耐薬品性、耐食性、電気絶縁性等を有し、且つ不良箇所が少なく均質性が高いことから、耐熱・耐火ボード外板材や摺動部材等の各種構造材料や焼成用セッター等、あるいはエレクトロニクス分野におけるハイブリッド I C 回路基板等の様々の用途に有効である。特に、安定化ジルコニア等の固体電解質を主体とするセラミックスシートは、上記優れた特性の他に、靱性や酸素イオン等のイオン伝導性を有し、且つ不良箇所が少ないことから、これらの優れた特性が安定するので、酸素センサー、湿度センサー等、あるいは燃焼電池用の固体電解質膜等として有効である。そして、本発明の製造方法によれば、本発明の高品質なセラミックスシートを大量生産することができる。

## 背景技術

セラミックスシートは、通常、セラミックス粉体に有機バインダー、溶剤および必要に応じて可塑剤、分散剤などを添加し、混練して得られるスラリーを、ドクターブレード法、カレンダーロール法や押出し成形法によって成形してグリーンシートとし、このグリーンシートを所定の形状に打抜き、切断した後、焼成することにより製造される。

セラミックスシートは、その優れた機械的強度、靱性、耐摩耗性、耐薬品性、耐食性、耐熱性、電氣的絶縁性を利用して、ハイブリッド I C 回路基板や耐熱・耐火ボード外板材や摺動部材などの種々の構造部材；さらに酸素イオン伝導性を

利用して酸素センサー、湿度センサー等の固体電解質膜や燃焼電池用の固体電解質膜として利用されている。

このような用途から、セラミックスシートには異物やキズ等の不良個所が少なく、均質性が高いことが要求される。異物やキズなどの不良個所は、セラミックスシートの機械的強度を弱めるとともに強度のばらつきの原因となり、表面全体にわたって均一に優れた特性を発揮できなくなるからである。特に、セラミックスシートを燃料電池の固体電解質膜として使用する場合、当該シートを表裏から挟持するように積層されるため、そのセラミックスシートは約800℃～1000℃の高温で少なくとも10 g/cm<sup>2</sup>の荷重がかかった状態で長時間保持されることになる。このような使用状態は、表面の異物・キズなどが、その機械的強度や強度のばらつきを示すワイブル係数に大きく影響する。

またキズ、異物等の不良個所は、シートの機械的強度や均一性だけでなく、電気的特性などにも影響を及ぼす。例えば、面積が100 cm<sup>2</sup>以上で厚さが0.3 mm以下の薄膜ジルコニアシートでは、異物・キズなどが起点になってシートにクラックが生じ、発電特性が低下する。さらに、シートに異物が存在すると、異物自体によって、あるいは長時間高温に曝されることによってシートの主成分であるジルコニアと異物との間で固相反応が起こった結果新たに生成した成分によって、導電性が低下し、さらに両者の熱膨張の差異によってシートにクラックが発生するという問題も起こり得る。またさらに、燃料電池のようにセラミックスシートを用いた装置がシールされる場合、シート周辺部は強固に固定されており、高温下での熱膨張により、セラミックスシートに応力が生じてクラックが発生する問題もあり、わずかな異物、キズが、固体電解質としての特性に影響を及ぼすことにもなる。

以上のような理由から、セラミックスシートには、異物やキズ等の不良個所が極力少ないことが望まれる。しかし、次に述べるような理由から、多かれ少なかれ不良個所が発生する。

まず、グリーンシートには、溶剤、バインダーや可塑剤等の有機成分が含まれ



ており、これらの有機成分中に異物が含まれている場合がある。この場合、焼成により溶剤等の有機成分は分解除去されるが、異物は分解除去されずに残るため、セラミックスシートの不良個所となる。

また、焼成炉中には炉内雰囲気ガスの対流などにより異物粒子・ゴミ等が飛散しており、これらがグリーンシート上に落下若しくは付着すると、シート表面の不良箇所となる。

以上のようなキズ、異物は、グリーンシートを作成する際の異物を除去することにより、また、炉内をクリーンにすることにより、ある程度減らすことができる。しかし、以下の理由から、やはりキズのないセラミックスシートを得ることは困難である。

すなわち、現在、面積  $100\text{ cm}^2$  以上で厚さが  $0.3\text{ mm}$  以下の薄膜セラミックスシートの生産性を高めるために、図 1 に示すように、セラミックス製のセクター 1 の上に、セラミックスを主材料とするシート状のカバー 3 a を載置し、その上に、焼成しようとするグリーンシート（以下「焼成用グリーンシート」）2 と、セラミックスを主材料とするシート状のスペーサ 3 とが交互になるように重ね、さらに一番上に重しを兼ねた厚めのカバー 3 b を載せて焼成する方法が検討されている。このような方法は、一度で焼成用グリーンシートを数多く焼成することができる点で有用である。またスペーサ 3 として多孔質シートを使用し、脱脂の際に焼成用グリーンシートから熱分解する有機バインダーなどを放出させる等の手段を施すことにより、重ね焼きで製造される複数枚のセラミックスシートの品質のばらつきを小さくすることができる。

しかしながら、焼成過程において、焼成用グリーンシート 2 に含まれる有機バインダーが分解除去されとき、さらにグリーンシート 2 中のセラミックス粉体が焼結するとき、グリーンシート 2 は収縮する。図 1 のような重ね焼きの場合、焼成用グリーンシート 2 は、隣接しているスペーサー 3 及び／又はカバー 3 a, 3 b と摩擦しながら収縮することになるため、焼成用グリーンシート 2 表面にこすれ跡、すじ模様、ふくれやへこみが生じる。このようにして生じる不良個所は、

生産性向上の要求を満足しようとする限り避け難く、シート面積が大きくなると、その不良個所の数、大きさは益々顕著になる。

重ね焼きにおける不良個所の発生を少なくする方法として、特開昭4-160065号公報に、平均粒子径が $5 \sim 300 \mu\text{m}$ の無機粉体を分散保有し、且つ片面の表面粗さが $10 \sim 200 \mu\text{m}$ であるグリーンシートを、スペーサとして用いる方法が提案されている。

しかし、この方法によっても、キズ・異物などの不良箇所が少なく、表面全体にわたり均一な品質を有するセラミックスシート、特に面積が $100 \text{ cm}^2$ 以上で厚さが $0.3 \text{ mm}$ 以下の大判で薄膜のジルコニアシートを得ることはできない。

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、異物・キズなどの不良箇所が少なく、表面全体にわたり均一な品質を有するセラミックスシート、特に燃料電池用の固体電解質膜に好適な大判で薄膜のジルコニアシートを提供することにある。また、本発明の他の目的は、グリーンシートの重ね焼きにおいて、キズなどの不良箇所の発生を効果的に防止して、上記のようなセラミックスシートを製造できる方法を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明者らは、スペーサとして、平均粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上で $5 \mu\text{m}$ 未満の球状セラミック粒子で実質的に構成されるグリーンシートまたは仮焼シートを使用した場合、焼成用グリーンシートに対する摩擦抵抗を低減し、焼成用グリーンシートの脱脂時やグリーンシート脱脂体の焼結時の収縮に伴う粒子のすべりをスムーズにできること、換言すると、焼成の際に生じるキズを少なくできることを見出し、本発明を完成した。

本発明のセラミックスシートは、CCDカメラを用いて得られる画像に基づいて検出されるセラミックスシートの不良個所が、該シートを1辺 $30 \text{ mm}$ 以内の区画に分割して得られる各区画で5点以下であることを特徴とする。

本発明のセラミックスシートは、面積が $100 \text{ cm}^2$ 以上で厚さが $0.3 \text{ mm}$ 以

下の固体電解質であることが好ましく、特にイットリアを含有するジルコニアシートであることが好ましい。

前記不良個所は、主として、面積 $0.1\text{ mm}^2$ 以上のキズ又は異物をいう。

本発明のセラミックスシートの製造方法は、スペーサ間に焼成しようとするグリーンシートを挟んだ状態で該グリーンシートを焼成してセラミックスシートを製造する方法において、前記スペーサは、平均粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上で $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の球状セラミック粒子を主体とするグリーンシートまたは仮焼シートであることを特徴とする。

前記球状セラミックス粒子は、前記スペーサに含まれるセラミックスの80重量%以上であることが好ましく、前記スペーサの焼結温度は、前記焼成しようとするグリーンシートの焼結温度よりも $50\sim 300^\circ\text{C}$ 高いことが好ましい。また、前記スペーサは、前記セラミックスシート製造のための焼成により、気孔率 $5\sim 60\%$ の多孔体となるものであることが好ましい。

本発明のセパレータ用グリーンシート又はセパレータ用仮焼シートは、上記本発明のセラミックスシートを作製するために用いるグリーンシート又は仮焼シートであって、該グリーンシート又は仮焼シートに含まれるセラミックス粒子の80重量%以上が、平均粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上で $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の球状セラミック粒子であることを特徴とする。

#### 図面の簡単な説明

図1は、焼成用グリーンシートの重ね焼きを説明するための図であり、図2は、1辺 $100\text{ mm}$ の角形セラミックスシートを1辺 $30\text{ mm}$ 以下の区画に分割した一例を示している。図3は、セラミックスシートの曲げ強度の測定に用いた装置の構成模式図であり、図4は、セラミックスシートの耐荷重負荷試験に用いた装置の構成模式図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のセラミックスシートは、CCD (charge coupled device) カメラを用いて得られる画像に基づいて不良箇所を検出する場合に、対象となるシートを画面分割して得られる1辺30mm以内の各区画で不良箇所が5点以下のセラミックスシートである。すなわち、本発明のセラミックスシートは、表面全体にわたって不良箇所が少なく均質な機械的強度を示すものである。

ここで、CCDカメラとは、光を感じる素子(画素)が20万個以上取り付けられていて、透過光若しくは反射光により得られる光画像を電気信号に変換するものであり、得られた電気信号を画像処理することにより、対象となるセラミックスシートのキズ、凹みやピンホール、付着物等を検出することができる。本発明では、300000画素以上のCCDカメラを使用することが好ましい。

本発明にいう不良箇所とは、セラミックスシートの表面またはその内部に存在する異物、セラミックスシートの表面に存在するキズ、及びセラミックスシートの表面に付着した汚れであって水、エタノール、アセトンまたはトルエン等の溶剤によって除去できないもので、面積が $0.1\text{mm}^2$ 以上のものをいう。

上記異物とは、グリーンシートの作製に用いた出発原料以外の物質に由来するものであって、具体的には出発原料中に含まれている不純物や炉内に存在し焼成中に付着する鉄、コバルト、ニッケル、銅、マンガン等の遷移金属；アルカリ金属；アルカリ土類金属；アルミニウム、シリカ、ホウ素；またはこれらの酸化物などを挙げることができる。これらは、セラミックスシート構成材料との熱膨張率の差から、クラックを生じる原因となる。尚、異物として挙げられた金属または金属化合物は、焼成用グリーンシートに含まれるセラミックス粉体の添加剤として含有され得る金属化合物と共通し得るが、添加剤のように平均粒径や粒度分布、組成が調整されていないため、セラミックスシートの均一性を妨害する因子となる。

上記キズとは、ひっかきによる線状、鎖状もしくは針でつついたような点状、円状などの形状を有するものやピンホールをいう。

以上のような不良箇所は、セラミックスシート表面を面照明又は線照明で照ら

して、CCDカメラで撮影すると、透過光により浮かび上がって電気信号として出力される。よって、CCDカメラから得られる電気信号を画像処理装置で画像処理すると、上記不良個所を画像モニタで認識することができる。ここで、面照明若しくは線照明としてはハロゲン灯または蛍光灯を一般に使用し、その透過照明光を、セラミックスシート表面の照度が2000～8000ルクス、好ましくは3000～6000ルクスになるように調整することが好ましい。

不良個所の検出は、セラミックスシート全面を1辺30mm以下の正方形の区画単位に分割して行う。画面分割の態様は特に限定しないが、1辺30mmの正方形が基盤目状に配列されるように分割する方法が合理的である。この場合、シートの寸法や形状（たとえば円形）によっては、1辺30mm未満の区画が存在することになるが、中央部に1辺30mmの区画になるべく多くとれるように分割することが好ましい。例えば、1辺100mmの正方形のセラミックスシートの場合、図2に示すように分割することが好ましい。

本発明のセラミックスシートは、分割態様によらず、いずれの区画においても不良個所が5個以下であるという、正にシート表面全体にわたり均一な品質を有し、しかも不良箇所が極めて少ない。よって、本発明のセラミックスシートは、センサー基板やカッター基板、電子回路用厚膜基板や薄膜基板、放熱基板、その他の各種基板、焼成用セッターなど、電気、電子、機械、化学の各分野で 사용되는シート状構造部品として好適であり、さらにセラミックスシートが固体電解質の場合には、燃料電池用の固体電解質膜として有用である。

本発明のセラミックスシートを構成するセラミックスの種類は特に限定しないが、固体電解質として利用する場合、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系固体電解質； $\text{CeO}_2$ 系固体電解質； $\text{ZrO}_2$ 系固体電解質を用いることが好ましい。

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系固体電解質は、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ に、安定化剤として $\text{PbO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{MoO}$ 等の1種若しくは2種以上の化合物を固溶させたものである。 $\text{CeO}_2$ 系固体電解質は、 $\text{CeO}_2$ に、安

定化剤として $\text{PbO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 等の1種若しくは2種以上の化合物を固溶させたものである。 $\text{ZrO}_2$ 系固体電解質は、 $\text{ZrO}_2$ に、安定化剤として $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 等のアルカリ土類金属の酸化物； $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 等の希土類元素の酸化物； $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 等から選ばれる1種若しくは2種以上の酸化物を固溶させたものである。これらの固溶体のほかに、さらに添加剤として、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ge}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 等の酸化物； $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 等の酸化物、硫化物、窒化物等の金属化合物； $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 等のアルカリ金属の酸化物、窒化物、硫化物等の化合物；及びこれらの混合物；複合酸化物；さらに、これらに $\text{SrF}_2$ のようなフッ化物を混合したセラミックスであってもよい。

上記セラミックスのうち燃料電池の固体電解質膜に用いるセラミックスシートとしては、2～12モル%のイットリアで安定化されたジルコニアで、セラミックス粉体全体の0.01～5重量%の範囲で、アルミナ、チタニア、シリカよりなる群から選ばれる1種以上を含有したものが好ましく用いられる。安定化ジルコニアにおけるイットリアの好ましい添加量は、2.8～10モル%、さらに好ましくは3～8モル%、よりさらに好ましくは3～4.5モル%である。また添加剤としては、アルミナが特に好ましく、その含有率はセラミックス粉体全体の0.1～0.8重量%が好ましい。

本発明のセラミックスシートの材料に用いられるセラミックス粉体は、平均粒子径が0.1～0.8 $\mu\text{m}$ 、90体積%の粒子径が2 $\mu\text{m}$ 以下の粉体であることが好ましく、より好ましくは平均粒子径が0.1～0.5 $\mu\text{m}$ 、90体積%の粒子径が1.5 $\mu\text{m}$ 以下の粉体である。すなわち、巨大粒子を少なくして均一なシート表面が得られるような粉体を用いることが好ましい。ここで、本発明にいう

平均粒子径、90体積%粒子径は、レーザー光散乱法で測定した粒子径をいう。  
90体積%の粒子径とは、レーザー光散乱法で測定した最小粒子径からの累積体積分率が90体積%となるときの粒子径をいう。

本発明のセラミックスシートの形状は、特に制限しないが、正方形、長方形、短冊状、角にRをもった角形、円形、楕円形などのいずれでもよく、更にこれらの形状に円形、楕円形、Rをもった角形等の穴をあけたものでも良い。

本発明のセラミックスシートのサイズは、一般に、1辺25～300mmの角形または直径25～300mmの円形である。これらのうち、面積が100cm<sup>2</sup>以上のシートが好ましく、より好ましくは120cm<sup>2</sup>以上である。面積が100cm<sup>2</sup>以上で不良個所が少ない均質なセラミックスシートを、従来の重ね焼きの方法では得ることができなかったからである。

本発明のセラミックスシートの厚さについては特に制限しないが、一般に0.01～1mmであり、好ましくは0.05～0.5mm、より好ましくは0.07～0.3mmであり、さらに好ましくは0.1～0.15mmである。

本発明のセラミックスシートは、切断、パンチング等により所望サイズとした焼成用グリーンシートを、セッターに載せ、好ましくはスペーサで挟持した状態で焼成することにより得られる。焼成用グリーンシートは、従来より公知の方法、例えば、セラミックス粉体に、溶媒、バインダー成分、必要に応じて可塑剤等を混合してスラリーを調製し、当該スラリーをドクターブレード法、カレンダー法、押出し法等によってシート状に成形し、これを乾燥して溶媒を揮発させることにより得られる。

尚、スラリーの調製、グリーンシートの作製中に、異物やゴミが混入することを極力防止すべきであることはいうまでもなく、焼成条件や方法については、不良個所を本発明に規定する範囲にまで少なく出来る方法であればよい。但し、一度に複数枚のセラミックスシートを製造するために重ね焼きをする場合には、例えば焼成用グリーンシート間に、平均粒子径が0.1μm以下で5μm未満の球状セラミック粒子を散布等してなる球状セラミック粒子層を介在させる方法、

あるいは本発明の製造方法により製造することが好ましい。

本発明のセラミックスシートの製造方法は、スペーサ間に焼成用グリーンシートを挟んだ状態で該焼成用グリーンシートを焼成してセラミックスシートを製造する方法において、前記スペーサとして、平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上で $5\mu\text{m}$ 未満の球状セラミックス粒子を主体とするグリーンシートまたは仮焼シートを用いる方法である。仮焼シートとは、グリーンシートを、焼結温度よりも低い温度、例えば $50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 低い温度で焼成して多孔質にしたものである。ここで、焼結温度とは、理論焼結体密度の $95\%$ 以上、好ましくは $97\%$ 以上、より好ましくは $98\%$ 以上の密度を有する緻密体を得ることができる温度をいう。

まず、本発明の製造方法に用いられるスペーサについて説明する。

本発明で使用するスペーサは、グリーンシート又は仮焼シートであって、構成材料であるセラミックス粒子の大部分が平均粒子径 $0.1\mu\text{m}$ 以上で $5\mu\text{m}$ 未満の球状セラミックス粒子である。具体的には、構成材料となるセラミックス粒子の $80$ 重量%以上が、当該平均粒子径を有する球状粒子であればよい。

球状セラミックス粒子の平均粒子径を $0.1\mu\text{m}$ 以上で $5\mu\text{m}$ 未満とした理由は、 $0.1\mu\text{m}$ 未満ではハンドリングが難しく、 $5\mu\text{m}$ 以上では焼成用グリーンシート表面にキズをつけやすいからである。

本発明にいう球状セラミックス粒子とは、顕微鏡写真観察で球状を認識できるセラミックス粒子をいい、具体的には長径/短径を $W$ とすると、 $1\leq W\leq 3$ で、好ましくは $1\leq W\leq 2$ 、より好ましくは $1\leq W\leq 1.5$ のセラミックス粒子をいう。

このような球状セラミックス粒子としては、球形粒子として市販されているものを使用してもよいし、特開平 $1-103904$ 号公報に記載の方法により得られる球状粒子、例えば硝酸ジルコニウム等の無機金属塩を尿素等で加水分解し、限外濾過で濃縮洗浄してジルコニアゾルを得、このゾルに、界面活性剤の存在下で水不溶性ないし水難溶性の有機溶剤を添加することにより $W/O$ 型ゾルエマルジョンを調製し、次いで塩基性物質を混合してゾルをゲル化させて球状ゲルを得、



この球状ゲルを加熱してゲル中の水を有機溶媒とともに系外に除去して製造できるジルコニア球状粒子を使用してもよい。

スパーサとして用いられるグリーンシート（以下、「スパーサ用グリーンシート」という）または仮焼シート（スパーサ用グリーンシートとスパーサ用仮焼シートを区別しないときは、一括して「スパーサ用シート」という）に用いられるセラミックスの組成は特に制限なく、焼成用グリーンシートの材料に用いられるセラミックスと同一のものをを用いてもよい。しかし、スパーサは多孔質シートであることが好ましいので、スパーサ用シートの焼結温度が、焼成用グリーンシートの焼結温度よりも50～300℃高くなるセラミックス材料を選択することが好ましい。焼結温度が高いセラミックス材料で構成される多孔質の仮焼シートは、焼成用シートの焼成中、多孔性を維持することができ、当該材料で構成されるグリーンシートの場合には焼成用シートの焼成によって仮焼されるだけだからである。例えば、スパーサー用シートに用いるセラミックス粒子がアルミナ（焼成温度は約1600～1700℃）で、焼成用グリーンシートの主体がジルコニア（焼成温度は約1400～1500℃）の場合、ジルコニアシートを製造する焼成工程において、スパーサ用シートは50～200℃低い温度で仮焼されることとなる。つまり、アルミナを原料とするスパーサ用グリーンシートは焼成過程後半で多孔質の仮焼体して働くことができるからである。尚、スパーサ用シートとして多孔質が好ましい理由は、焼成用シートの焼結に際して発生する分解ガスが飛散しやすくなると共に嵩密度が低くなって、焼成用グリーンシートとの摩擦を小さくできるからである。

スパーサ用グリーンシートは、焼成用グリーンシートと同様に、特開昭63-277546号公報に記載されているような従来より公知のグリーンシート作製方法に基づいて作成することができる。

スパーサ用仮焼シートは、スパーサ用グリーンシートを焼結温度よりも50～300℃低い温度で仮焼することにより、換言すると気孔率5～60%、好ましくは10～50%以上となるように仮焼することにより得られる。

スペーサ用シートの厚さは、セッターの表面の形状などが焼成処理するグリーンシートに影響を及ぼさない範囲内で最小の厚さが好ましいが、一般的には焼成用グリーンシートの厚みの $\pm 200\%$ の範囲内の厚さが好ましい。

スペーサー用シートのサイズは、焼成用グリーンシートと同等またはそれより大きくする必要がある。スペーサ用シートが焼成用シートよりも小さい場合には、スペーサ用シートが介在することなく焼成用シート同士が接触する部分が存在することになり、当該部分が焼成により圧着してしまうことがあるからである。

スペーサー用グリーンシートの焼成用グリーンシートと接触する側の面の表面粗さは、焼成用グリーンシートの焼結時の収縮時の滑りをよくするために、JIS B-0601記載の方法により測定されるRaが $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $2\mu\text{m}$ である。スペーサー用仮焼シートは多孔質であるため、表面粗さを特定できないが、焼成用グリーンシートの焼結などによる収縮時の滑りをよくするために、焼成用グリーンシートに接する面を研磨して用いてもよい。

本発明のセラミックスシートの製造方法は、以上のような構成を有するセパレータ用シートで焼成用シートを挟持して焼成する方法であるが、その好適な態様は、図1に示すように、セラミックス製のセッター1の上に、カバー3aを載置し、その上に、焼成用グリーンシート2と、スペーサ用シート3とが交互になるように重ね、さらに一番上に重しを兼ねた厚めのカバー3bを載せて焼成する方法である。

ここで、カバー3a、カバー3bは、スペーサ用シートの1種で、スペーサ用シート3と同様の材質、すなわち材料となるセラミックスの大部分が平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上で $5\mu\text{m}$ 未満の球状セラミックス粒子で構成されるグリーンシート又は仮焼シートを用いることができる。さらにスペーサ用シートと同様に、カバー用グリーンシート又はカバー用仮焼シートの焼結温度についても、カバー用シートの焼結温度の $50\sim 300^\circ\text{C}$ 低い温度のものが好ましい。但し、カバーとして使用されるシートは、セッター1上に直接載置され、あるいは重しの役目も兼ね

ていることから、その厚みを他のスペーサ用シート3の厚みよりも大きくしておくことが一般的である。

以上のような本発明の製造方法によれば、異物・キズなどの不良箇所が少なく、表面全体にわたり均一な品質を有し、機械的強度も高いセラミックスシートを効率よく製造することができる。

### 実施例

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されない。

#### 〔測定、評価方法〕

本発明に用いた測定、評価方法は、以下の通りである。

#### (1) セラミックスシートの不良箇所の位置・数の測定

SONY（株）製CCDカメラ〔タイプ；XC-7500、有効画素数；659（H）×494（V）〕、画像処理装置、ホストコンピューターなどを搭載したミノルタ（株）製セラミックプレート検査機の蛍光灯面照明付き試料台の上に測定しようとするセラミックスシートを置いて、シート表面の照度が4500ルクスになるように透過光量を調整した。

セラミックスシートを30mm×30mmの領域に分割し、各区画について上記検査機を用いて不良箇所の数をカウントした。区画分割は、1辺30mm未満の区画が周縁部となるように行った。よって、セラミックスシートが1辺100mmの角形シートの場合には、図2に示すようにAa, Ab……Ddの計16区画に分割し、1辺が120mmの角形シートの場合には、Aa, Ab……Ed, Eeの25区画に分割した。

検査時間は、異物、キズ、汚れ、外形、穴寸法に関して約90秒、凹みに関して約90秒の計180秒間とした。検査精度は、異物、キズ、汚れについて0.1mm<sup>2</sup>以上、外形、穴位置寸法について±0.1mm、凹みは凹み径0.2mm以上が検出可能な精度である。

## (2) 曲げ強度

セラミックスシート10枚について、JIS R-1601に準拠して4点曲げ強度を測定した。測定は、不良個所の測定に供したサイズのままのシートについて行なった。

具体的には、図3に示すように、セラミックスシート10を、支点となる直径8mmで長さ120mmの4本のステンレス棒11で挟持した。ステンレス棒11の位置は、下部支点間(a-a)の距離が80mm、上部荷重点間(b-b)の距離が60mmとなるように調整した。上部荷重点間にかご12を置き、そのかご12の中に直径1mmの鉛玉13を入れることによりセラミックスシート10全体に均等に荷重をかけた。セラミックスシート10が破損するまで鉛玉12を入れ、破損したときの荷重から、セラミックスシート10の曲げ強度を算出した。

## (3) ワイブル係数

曲げ強度試験で得られた荷重値から、N数を10としてワイブル係数を算出した。

燃料電池をシステムとして組み立てるとき、固体電解質膜に使用するセラミックスシートとしては、ワイブル係数が10以上、より好ましくは15以上となる強度が必要である。

## (4) 耐荷重負荷試験

図4に示すように、電気炉中に設置したアルミナセッター15の上に、セラミックスシート16を20枚重ねて載置し、その上に5kg相当のアルミナ板17を載せた。このような状態(50g/cm<sup>2</sup>の荷重がかかった状態)にして、1000℃で100時間保持した。

10時間後、アルミナ板17を取り去り、目視及びカラーチェックにより、20枚のセラミックスシート16、16…について、割れ、クラックの有無などを調べ、割れ、クラックが発生していたシートの枚数を数えた。

## 実施例 1 ;

## 〈焼成用グリーンシートの作成〉

14. 8モル%の塩化イットリウムを含むオキシ塩化ジルコニウムの水溶液をアンモニア水に滴下して得られた沈殿を洗浄、乾燥した後、1000℃で焼成してジルコニア粉体を得た。この粉体をレーザー回析式粒度分布計（島津製作所（株）製：SALD-1100）で測定すると、平均粒子径は1.5  $\mu\text{m}$ であり、90体積%の粒子径は3  $\mu\text{m}$ であった。

この粉体に純水を加えて20重量%の粉体分散液とし、ビーズミルを用いて2時間粉碎した後、50℃で減圧乾燥することにより、平均粒子径0.22  $\mu\text{m}$ 、90体積%の粒子径が0.8  $\mu\text{m}$ の8モル%イットリア安定化ジルコニア粉体を得た。

粉碎により得られた安定化ジルコニア粉体100重量部に、アクリル系バインダーを固形分として15重量部、溶剤としてトルエン／酢酸エチル（重量比；2／1）を40重量部、可塑剤としてジブチルフタレート2重量部を加え、ボールミルにより混練してから脱泡・粘度調整して30ポイズのスラリーを調製し、該スラリーをドクターブレード法によりシート成形して、厚み0.25mmのジルコニアグリーンシートを作成した。尚、アクリル系バインダーのモノマー組成は、イソブチルメタクリレート79.5重量%、2-エチルヘキシルメタクリレート20重量%、メタクリル酸0.5重量%である。

## 〈球状アルミナ粒子の調製〉

純水170リットルに硝酸アルミニウム30モルを溶解させた後、これに尿素30モル及び酢酸1.5モルを添加した。この溶液を還流、攪拌しながら3時間煮沸して、加水分解を行い、透明のアルミナゾルを生成した。このアルミナゾルを一昼夜放置後、限外ろ過装置に導いて洗浄した。洗浄後のアルミナゾルの濃度が8重量%となるようにした。

1リットルのトルエンにポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルからなる界面活性剤10gを添加し、溶解させ、ホモジナイザーで激しく攪拌しながら、

上記 8 重量%のアルミナゾル 0. 8 リットルを添加し、さらに約 1 時間攪拌することにより、W/O 型ゾルエマルジョンを得た。次いで、このエマルジョンを攪拌しながら、100%アンモニアガスを流速 20 ml/分で約 2 時間吹き込むことにより、ゾルエマルジョンをゲル化させた後、これを加熱共沸させることにより、水分を除去した。脱水後のエマルジョンからトルエンを乾燥により除去し、乾燥後残った球状微粒子を 400℃で 2 時間焼成して、平均粒径 0. 8  $\mu$ m のアルミナ球状微粒子を得た。この粉体は分散性の良いものであり、乳鉢ですり潰すか、或いは水等の分散媒を加えた後、超音波照射により、容易に一次粒子に再分散した。一次粒子に分散させた状態で、透過型電子顕微鏡により観察したところ、全てが球状微粒子からなり、W（長径/短径）は 1. 2 ~ 1. 8 の範囲であった。また平均粒子径は 0. 8  $\mu$ m であった。

#### 〈スぺーサ用シート〉

スぺーサ用シートとしては、平均粒子径 0. 7  $\mu$ m の球状アルミナ粒子を用いて下記のようにして作製したグリーンシートを用いた。

すなわち、球状アルミナ粒子 100 重量部に、アクリル系バインダーを固形分として 14 重量部、溶剤としてトルエン/酢酸エチル（重量比；2/1）を 40 重量部、可塑剤としてジブチルフタレート 2. 5 重量部を加え、ボールミルにより混練してから脱泡・粘度調整して 25 ポイズのスラリーを調製した。このスラリーをドクターブレード法によりシート成形して、厚さ 0. 15 mm のスぺーサ用グリーンシートを作成した。尚、アクリル系バインダーとしては、焼成用グリーンシートと同様のものを使用した。

#### 〈カバー用シート〉

カバー用シートとしては、グリーンシートの厚みを 0. 2 mm に調整した以外は、スぺーサ用グリーンシートと同様にして作製したグリーンシートを用いた。

#### 〈セラミックスシートの作成〉

セッターの上に上記スぺーサ用シートを敷き、その上に所定の形状に切断した上記焼成用グリーンシートを載せ、さらにその上にカバー用シートを載せて、

1450℃で焼成した。焼成により、1辺が100mm、厚さ0.2mmの8モル%イットリア安定化ジルコニアシートを得た。

尚、スペーサ用シート及びカバー用シートは、焼成により、気孔率30%の多孔体となった。

#### 実施例2；

##### 〈焼成用グリーンシート〉

5. 8モル%の塩化イットリウムを含むオキシ塩化ジルコニウムの水溶液をアンモニア水に滴下して得られた沈殿を洗浄、乾燥した後、1000℃で焼成してジルコニア粉体を得た。この粉体に純水を加えて20重量%の粉体分散液とし、ビーズミルを用いて2時間粉碎した後、50℃で減圧乾燥することにより、平均粒子径0.51 $\mu$ m、90体積%の粒子径が1.28 $\mu$ mの3モル%イットリア安定化ジルコニア粉体を得た。

このジルコニア粉体を用いて、実施例1と同様にして、厚み0.13mmの焼成用グリーンシートを作製した。

##### 〈スペーサ用シート、カバー用シート〉

スペーサ用シート及びカバー用シートとしては、実施例1と同様にして作製したグリーンシートを、1500℃で焼成してなる気孔率25%の仮焼体を用いた。スペーサ用シート（仮焼体）の厚みは0.13mmであり、カバー用シート（仮焼体）厚みは0.27mmである。

##### 〈セラミックスシートの作製〉

上記で作製したカバー用シートの上に、所定形状に切断した焼成用グリーンシートを載せ、その上に、上記で作製したスペーサ用シートを載せ、さらに焼成用グリーンシート、スペーサ用シート、焼成用シートの順で積み重ねた後、カバー用シートを載せて、1450℃で焼成した。厚み0.1mmの3モル%イットリア安定化ジルコニアシートが得られた。

#### 実施例3；

##### 〈焼成用シート〉

実施例 2 で得られた 3 モル% イットリア安定化ジルコニア粉体と、このジルコニア粉体に対して 0.5 wt % のアルミナ粉体（昭和電工株式会社製の A 1 - 160 - SG - 3）とを混合してなるジルコニア・アルミナ混合粉体を用い、実施例 1 と同様にして、厚み 0.07 mm の焼成用グリーンシートを作製した。

〈スペーサ用シート、カバー用シート〉

スペーサ用シート及びカバー用シートとしては、日本触媒製の球状アルミナ（平均粒径 0.8  $\mu$ m）と実施例 2 で製造した 3 モル% イットリア安定化ジルコニア（平均粒径 0.51  $\mu$ m）をアルミナ：ジルコニアが 9：1 となるように混合した粉体を用いた以外は実施例 2 と同様にして作製したグリーンシートを用いて、1500℃で焼成した。スペーサ用シート（仮焼シート）、カバー用シート（仮焼シート）の厚みは、表 1 に示す通りである。

〈セラミックスシートの作製〉

実施例 2 と同様、上記で作製したカバー用シートの上に、所定形状に切断した焼成用グリーンシートを載せ、その上に、上記で作製したスペーサ用シートを載せ、さらに焼成用グリーンシート、スペーサ用シート、焼成用シートの順で積み重ねた後、カバー用シートを載せて、1450℃で焼成した。

アルミナを 0.5 wt % 添加した 3 モル% イットリア安定化ジルコニアシートが得られた。このセラミックスシートのサイズは、表 1 に示す通りである。

比較例 1：

実施例 1 と同様にして作製した焼成用グリーンシートを用いた。

スペーサ用シート及びカバー用シートとしては、昭和電工株式会社製の平均粒径 55  $\mu$ m のアルミナ粉体（A 1 - 15 - 2）を用い、実施例 1 と同様にして作製したグリーンシートを用いた。スペーサ用シート（グリーンシート）の厚みは 0.15 mm であり、カバー用シート（グリーンシート）の厚みは 0.2 mm である。尚、上記アルミナ粉体は不定形粒子である。

上記で作製したスペーサ用グリーンシート及びカバー用グリーンシートをセパレータ用シート及びカバー用シートとして用いた以外は、実施例 1 と同様にして、



焼成用シートを焼成し、厚み0.2 mmの8モル%イットリア安定化ジルコニアシートを得た。

比較例2；

バインダー量を表1に示すように変更した以外は実施例1と同様にして作製した焼成用グリーンシートを用いた。

スペーサ用シート及びカバー用シートとしては、比較例1と同様にして作製したスペーサ用グリーンシート及びカバー用グリーンシートを、所定形状に切断した後、1500℃で焼成することにより得られた気孔率35%の仮焼体を用いた。スペーサ用シート（仮焼体）及びカバー用シート（仮焼体）の厚みは、表1に示す通りである。

実施例2と同様にして、セッターの上に、上記で作製したカバー用シートを敷き、その上に所定形状に切断した焼成用グリーンシートを載せ、さらにその上に上記で作製したスペーサ用シートを載せ、次いで焼成用グリーンシート、スペーサ用シート、焼成用グリーンシートの順で載置し、さらにカバー用シートを載せ、1450℃で焼成して、厚み0.1 mmの3モル%のイットリア安定化ジルコニアシートを得た。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
セラミックス粉体	ジルコニア	ジルコニア	ジルコニア アルミナ	ジルコニア	ジルコニア
平均粒径( $\mu\text{m}$ )	0. 2 2	0. 5 1	ジルコニア: 0.6 アルミナ: 0.8	0. 2 2	0. 2 2
90 体積% 粒径( $\mu\text{m}$ )	0. 8	1. 2 8	ジルコニア: 1.7 アルミナ: 2.9	0. 8	0. 8
バインダー (部)	1 5	1 5	1 4	1 5	1 4
グリーンシートの厚み(mm)	0. 2 5	0. 1 3	0. 0 7	0. 2 5	0. 2 5
焼成後のサイズ(mm) 1 辺×厚み	100×0.2	100×0.1	120×0.05	100×0.2	100×0.1
シートの種類 (気孔率)	グリーンシート	仮焼シート (25%)	仮焼シート (22%)	グリーンシート	仮焼シート (35%)
セラミックス粉体	日本触媒製 球状アルミナ	日本触媒製 球状アルミナ	日本触媒製 球状アルミナ(90%) ジルコニア(10%)	昭和電工製 不定形アルミナ	昭和電工 不定形アルミナ
平均粒径( $\mu\text{m}$ )	0. 7	0. 7	アルミナ: 0.8 ジルコニア: 0.51	5 5	0. 7
スパ-サ用シート厚み(mm)	0. 1 5	0. 1 3	0. 1 5	0. 1 5	0. 1 3
加パ-用シート厚み(mm)	0. 2	0. 2 7	0. 3	0. 2	0. 2 7

## 〔評価〕

実施例 1～3、比較例 1，2 で製造したジルコニアシートについて、上記評価方法に準じて、不良個所、曲げ強度、ワイブル係数、割れ・クラック発生数を測定した。不良個所の測定結果を表 2 に示す。また、評価結果の一覧を表 3 に示す。

尚、不良個所の数測定に際しての画面分割は、実施例 3 は 25 区画とし、他は 16 区画とした。

表 2

区画	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
A a	2	0	0	5	2
A b	0	2	3	2	4
A c	1	0	0	1	7
A d	1	1	0	1	2
A e	—	—	0	—	—
B a	3	1	1	2	0
B b	0	0	0	0	2
B c	1	0	0	1	1
B d	3	2	1	7	0
B e	—	—	0	—	—
C a	2	0	0	1	4
C b	1	1	0	0	6
C c	0	0	0	3	2
C d	2	1	0	6	1
C e	—	—	2	—	—
D a	1	0	1	6	0
D b	1	1	3	0	0
D c	2	2	0	8	9
D d	3	3	1	3	7
D e	—	—	0	—	—
E a	—	—	0	—	—
E b	—	—	1	—	—
E c	—	—	1	—	—
E d	—	—	0	—	—
E e	—	—	0	—	—

表 2 からわかるように、実施例 1～3 はいずれも不良個所 5 個以下であり、比較例は不良個所 5 個以上の区画が存在した。

表 3

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
不良個所が 5 個以上の 区画数	0	0	0	4	3
曲げ強度(kgf/mm <sup>2</sup> )	2 4	6 9	8 4	1 8	5 5
ワイブル係数	1 3	1 5	1 1	8	7
割れ・クラック発生数 (枚)	3	1	2	7	6

表 3 からわかるように、いずれの実施例も、比較例と比べて、曲げ強度、ワイブル係数が大きく、割れ・クラックの発生が少なく、高強度で且つ均一性が高い。また、スペーサ用シート、カバー用シートを構成するセラミックスの主体が球状粒子であれば、各区画の不良個所を 5 個以下にすることができた（実施例 3 参照）。

## 請 求 の 範 囲

1. CCDカメラを用いて得られる画像に基づいて検出されるセラミックスシートの不良個所が、該シートを1辺30mm以内の区画に分割して得られる各区画で5点以下であることを特徴とするセラミックスシート。

2. 面積が $100\text{ cm}^2$ 以上で厚さが0.3mm以下の固体電解質である請求項1に記載のセラミックスシート。

3. 前記固体電解質は、イットリアを含有するジルコニアである請求項2に記載のセラミックスシート。

4. 前記不良個所は、面積 $0.1\text{ mm}^2$ 以上のキズ又は異物である請求項1～3のいずれかに記載のセラミックスシート。

5. スペース間に焼成しようとするグリーンシートを挟んだ状態で該グリーンシートを焼成してセラミックスシートを製造する方法において、

前記スペースは、平均粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上で $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の球状セラミック粒子を主体とするグリーンシートまたは仮焼シートであることを特徴とするセラミックスシートの製造方法。

6. 前記球状セラミック粒子は、前記スペースに含まれるセラミックスの80重量%以上である請求項5に記載のセラミックスシートの製造方法。

7. 前記スペースは、前記焼成しようとするグリーンシートの焼結温度よりも $50\sim 300^\circ\text{C}$ 高い焼結温度を有しているグリーンシートまたは仮焼シートである請求項5または6に記載のセラミックスシートの製造方法。

8. 前記セラミックスシート製造のための焼成により、前記スペースは気孔率 $5\sim 60\%$ の多孔体となる請求項5～7に記載のセラミックスシートの製造方法。

9. 請求項1～4のいずれかに記載のセラミックスシートを作製するために用いるスペース用グリーンシートであって、

該グリーンシートに含まれるセラミック粒子の80重量%以上が、平均粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上で $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の球状セラミック粒子であることを特徴とする

スペーサ用グリーンシート。

10. 請求項1～4のいずれかに記載のセラミックスシートを作製するために用いるシート状仮焼体であって、

該グリーンシートに含まれるセラミックス粒子の80重量%以上が、平均粒子径が0.1  $\mu\text{m}$ 以上で5  $\mu\text{m}$ 未満の球状セラミックス粒子であることを特徴とするスペーサ用仮焼シート。

图 1

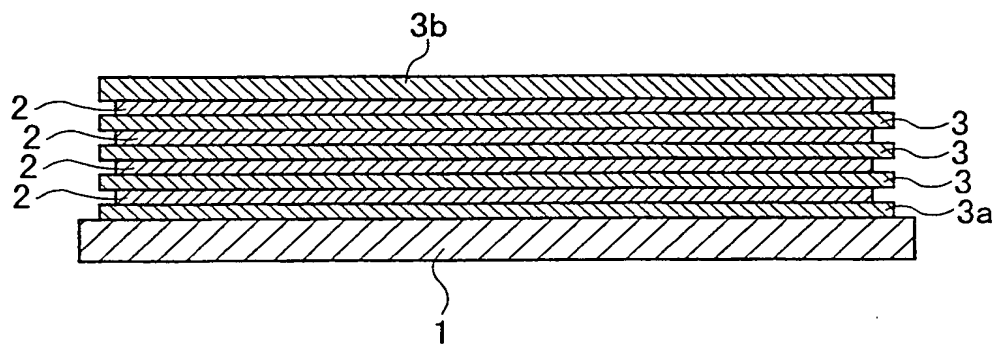
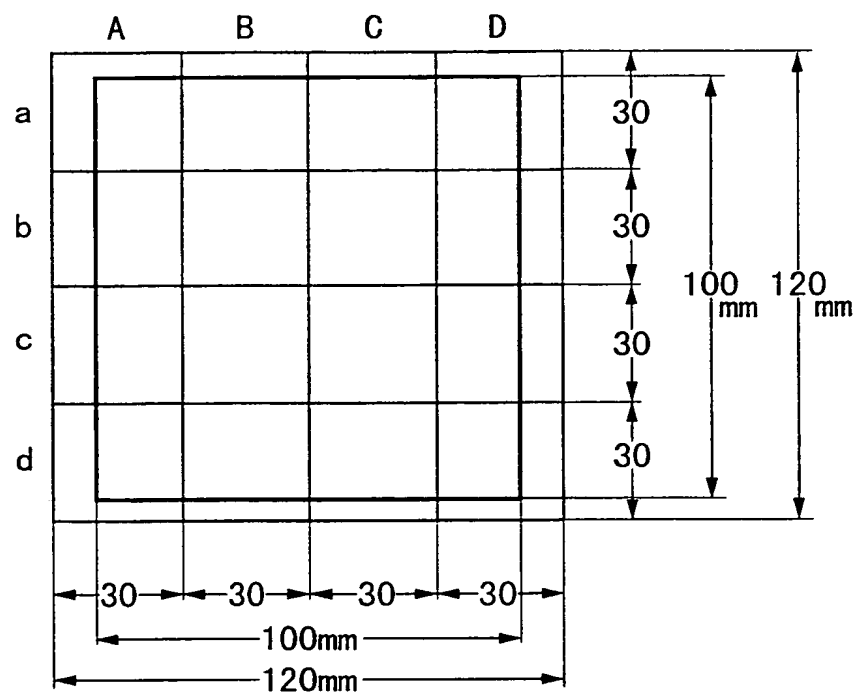


图 2



THIS PAGE BLANK (USPTO)



図 3

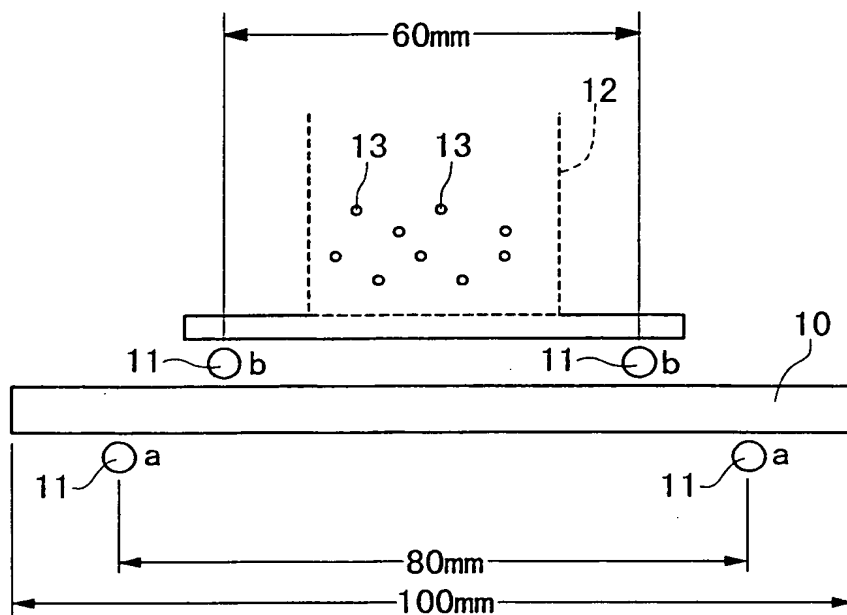
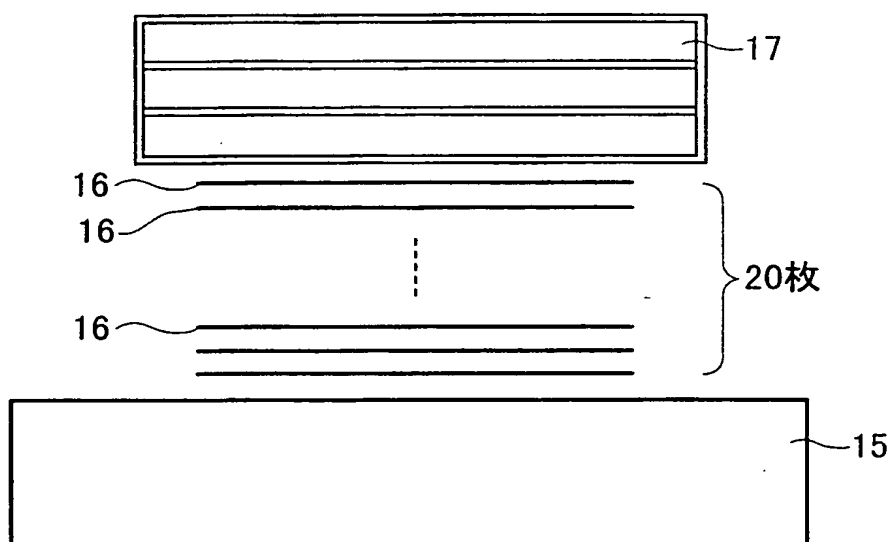


図 4



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01833

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>6</sup> C04B35/622, C04B35/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> C04B35/00-35/22, C04B35/622-35/636, C04B35/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 8-151270, A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 11 June, 1996 (11. 06. 96) & EP, 704413, A2	1-10
Y	JP, 8-151271, A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 11 June, 1996 (11. 06. 96) & EP, 704413, A2	1-10
Y	JP, 8-151275, A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 11 June, 1996 (11. 06. 96) & EP, 704413, A2	1-10
Y	JP, 4-48007, A (Ishizuka Glass Co., Ltd.), 18 February, 1992 (18. 02. 92) (Family: none)	5-10
Y	JP, 4-160065, A (Nitto Denko Corp.), 3 June, 1992 (03. 06. 92) (Family: none)	5-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
23 July, 1999 (23. 07. 99)

Date of mailing of the international search report  
3 August, 1999 (03. 08. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (ISPTO)**

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>8</sup> C04B35/622, C04B35/64

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>8</sup> C04B35/00~35/22, C04B35/622~35/636, C04B35/64

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926~1996年  
日本国公開実用新案公報 1971~1999年  
日本国登録実用新案公報 1994~1999年  
日本国実用新案登録公報 1996~1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 8-151270, A (株式会社日本触媒) 11. 6月. 1996 (11. 06. 96) & E P, 704413, A2	1~10
Y	J P, 8-151271, A (株式会社日本触媒) 11. 6月. 1996 (11. 06. 96) & E P, 704413, A2	1~10
Y	J P, 8-151275, A (株式会社日本触媒) 11. 6月. 1996 (11. 06. 96) & E P, 704413, A2	1~10
Y	J P, 4-48007, A (石塚硝子株式会社) 18. 2月. 1992 (18. 02. 92) (ファミリーなし)	5~10
Y	J P, 4-160065, A (日東電工株式会社) 3. 6月. 1992 (03. 06. 92) (ファミリーなし)	5~10

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
23. 07. 99

国際調査報告の発送日  
03.08.99

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
米田 健志

4 G 8924

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

THIS PAGE BLANK (JPP)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01833

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.-Cl.<sup>6</sup> C04B35/622, C04B35/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.-Cl.<sup>6</sup> C04B35/00-35/22, C04B35/622-35/636, C04B35/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
(Y)	JP, 8-151270, A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 11 June, 1996 (11. 06. 96) & EP, 704413, A2	1-10
Y	JP, 8-151271, A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 11 June, 1996 (11. 06. 96) & EP, 704413, A2	1-10
(Y)	JP, 8-151275, A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 11 June, 1996 (11. 06. 96) & EP, 704413, A2	1-10
(Y)	JP, 4-48007, A (Ishizuka Glass Co., Ltd.), 18 February, 1992 (18. 02. 92) (Family: none)	5-10
(Y)	JP, 4-160065, A (Nitto Denko Corp.), 3 June, 1992 (03. 06. 92) (Family: none)	5-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
23 July, 1999 (23. 07. 99)

Date of mailing of the international search report  
3 August, 1999 (03. 08. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**